



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

PCT/FR 2004 / 00232

REC'D 03 DEC 2004

WIPO

PCT

24 SEP. 2004

FR04/02321

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1. a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

• N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

UEU **26 SEPT 2003**

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

0311329

26 SEP. 2003

Vos références pour ce dossier
(facultatif)

BFF 03P0474

Confirmation d'un dépôt par télécopie

N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Demande de brevet

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de certificat d'utilité

Demande divisionnaire

Demande de brevet initiale

ou demande de certificat d'utilité initiale

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*

Date / / / / /

Date / / / / /

Date / / / / /

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé pour maintenir liquide à la température ambiante une solution aqueuse de borate de sodium.

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation **FRANCE**

Date / / / / /

N° 03 10871

Pays ou organisation

Date / / / / /

N°

Pays ou organisation

Date / / / / /

N°

S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

Personne morale Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

PEUGEOT CITROËN AUTOMOBILES SA

Prénoms

Société Anonyme

Forme juridique

/ / / / /

N° SIREN

/ / / / /

Code APE-NAF

Route de Gizy

Domicile
ou
siège

Rue

/ / / / / 78943 VELIZY-VILLACOUBLAY CEDEX

Code postal et ville

FRANCE

Pays

Française

N° de télécopie (facultatif)

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

BR2

REMISSION DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	26 SEPT 2003
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0311329
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

Réserve à l'INPI

DB 540 W / 030103

DB 340 W / 030103

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		CABINET LAVOIX
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	2 Place d'Estienne d'Orves
	Code postal et ville	75441 PARIS CEDEX 09
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01 53 20 14 20
N° de télécopie (facultatif)		01 48 74 54 56
Adresse électronique (facultatif)		brevets@cabinet-lavoix.com
7 INVENTEUR (S)		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat ou établissement différé <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec l'échantillon séquentiel a été faite <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		

La présente invention est relative au traitement d'une solution aqueuse de borate de sodium résultant de la production d'hydrogène par décomposition de borohydure de sodium, l'hydrogène étant destiné à des applications variées, et notamment à l'alimentation d'une pile à combustible d'un véhicule automobile.

Pour des raisons diverses telles que la recherche de l'indépendance énergétique, la réduction de la pollution, la réduction des émissions de gaz à effet de serres, ou afin d'économiser les ressources en hydrocarbure, on cherche à développer les procédés de production d'énergie à partir d'hydrogène. Ces procédés sont notamment des procédés utilisant des piles à combustible dans lesquelles l'hydrogène réagit avec un gaz oxygéné, pour produire de l'électricité.

Le développement de ces techniques suppose la mise au point de techniques de stockage d'hydrogène efficaces et sûres. On connaît par exemple le stockage d'hydrogène sous forme de gaz comprimé, on connaît également le stockage d'hydrogène sous forme de gaz liquéfié. Mais aucune de ces techniques ne répond parfaitement aux contraintes de l'industrie automobile notamment qui souhaite pouvoir équiper les véhicules de piles à combustibles alimentées en hydrogène. En effet, le stockage de gaz sous forme de gaz comprimé est très volumineux et peut conduire à des problèmes de sécurité du fait des très hautes pressions utilisées. Le stockage liquide présente également des inconvénients d'une part parce que la liquéfaction du gaz nécessite une utilisation d'énergie importante, d'autre part parce que la manipulation d'hydrogène liquide à des températures extrêmement basses comporte des risques qui rendent délicate son application à l'automobile.

Le problème de la production et du stockage de l'hydrogène dans des conditions de sécurité satisfaisante se pose également dans d'autres domaines d'application de l'hydrogène et par exemple dans le domaine médical, dans l'agroalimentaire ou dans les traitements thermiques.

Afin de remédier à ces inconvénients, on a proposé de stocker l'hydrogène dans les véhicules automobiles sous forme de borohydure de sodium et de produire de l'hydrogène à la demande en décomposant le borohydure de sodium par réaction avec de l'eau pour produire d'une part de

l'hydrogène et d'autre part un résidu constitué d'une solution aqueuse de borate de sodium. Cette technique qui a l'avantage de permettre de stocker de l'hydrogène de façon sûre et de produire de l'hydrogène de façon commode pour alimenter une pile à combustible d'un véhicule automobile, 5 présente cependant un inconvénient. En effet, cette solution aqueuse de borate de sodium est récupérée et stockée dans un réservoir qui doit être vidé régulièrement. Or, la solution de borate de sodium qui est liquide à la température de réaction de l'eau avec le borohydrure de sodium (entre 100 et 180°C), a tendance à cristalliser lorsqu'elle se refroidit jusqu'à la température 10 ambiante ce qui rend difficile la vidange du réservoir de borate de sodium.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un moyen pour conserver liquide à la température ambiante les solutions de borate de sodium issues de la production d'hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium.

15 A cet effet l'invention a pour objet un procédé pour maintenir liquide à une température de stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon lequel pour faire passer ladite solution d'une température initiale à la température de stockage, on soumet ladite solution à un traitement thermique comprenant au moins un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de maintien comprise entre - 50°C et + 200°C, suivi d'un maintien à la température de maintien pendant un temps compris entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse compris entre 1 et 100°C.

20 De préférence, le traitement thermique comprend au moins deux maintiens à des températures de maintien différentes.

25 Avant réalisation du traitement thermique la solution aqueuse de borate de sodium est à une température initiale comprise entre 100 et 180°C, et après réalisation du traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium est à une température de stockage comprise entre - 50°C et 300°C et de préférence entre - 10°C et 50°C.

1. INVENTEUR : GILLES MATHIEU ET ALAIN BOUCHEZ
2. TITRE : Procédé pour maintenir liquide à la température ambiante une solution aqueuse de borate de sodium

3. F222 3..

l'hydrogène selon lequel on fait réagir du borohydure de sodium avec de l'eau et on sépare d'une part un mélange constitué principalement d'hydrogène, et d'autre part une solution aqueuse de borate de sodium, dans lequel, on soumet la solution aqueuse de borate de sodium au traitement thermique selon l'invention.

Ce procédé peut être utilisé pour alimenter en hydrogène une pile à combustible.

De préférence, la pile à combustible est la pile à combustible d'un véhicule automobile.

Ce procédé peut également être utilisé pour générer de l'hydrogène utilisé notamment, en médecine, dans l'agroalimentaire, dans la fabrication de composant électronique, dans la réalisation de traitements thermiques de produits métalliques.

L'invention va maintenant être décrite plus en détails, mais d'une façon non limitative, et illustrée par un exemple.

Les inventeurs ont constaté de façon nouvelle et inattendue qu'une solution aqueuse de borate de sodium issue du procédé de production d'hydrogène par décomposition catalytique d'une solution aqueuse de borohydure de sodium contenant une faible proportion de soude, conserve sa fluidité lorsqu'elle est soumise à un traitement thermique consistant en un enchaînement de séquences de refroidissement et/ou de réchauffement séparées par des maintiens à des paliers de températures. Les refroidissements ou les réchauffements doivent être effectués à des vitesses de réchauffage ou de refroidissement compris entre 1°C par minute et 100°C par minute, et de préférence inférieure à 50°C par minute, et mieux encore, inférieure à 20°C par minute. Les températures des paliers de maintien doivent être comprises entre - 50°C et + 200°C, et les temps de maintien à ces paliers doivent être compris entre 1 seconde et 100 heures, de préférence entre 10 secondes et 50 heures et mieux encore entre 30 secondes et 2 heures. Les vitesses de refroidissement ou de réchauffage, les températures des paliers, la durée des paliers, l'ordre d'enchaînement des séquences sont autant de paramètres qui permettent de contrôler le procédé. Le procédé est utilisé pour amener une solution aqueuse du borate de sodium produite à une température initiale à une température de stockage.

La température de stockage est comprise entre – 50°C et 300°C, et de préférence, comprise entre – 20°C et 50°C. Ces températures préférentielles correspondent aux températures que peut atteindre un réservoir d'un véhicule automobile restant dehors, selon la saison et le lieu.

5 A titre d'exemple on a réalisé le traitement suivant sur une solution aqueuse de borate de sodium qui était issue de la production d'hydrogène par décomposition de borohydrure de sodium par réaction avec de l'eau pour alimenter en hydrogène une pile à combustible :

- la solution aqueuse de borate de sodium était à la température de 135°C à la sortie du réacteur de décomposition du borohydrure de sodium,
- la solution a d'abord été refroidie jusqu'à la température de 80°C à la vitesse de 5°C par minute.
- La solution aqueuse de borate de sodium a été maintenue à la température de 80°C pendant 12 heures;
- 10 - puis la solution aqueuse de borate de sodium a été refroidie jusqu'à la température de 60°C à la vitesse de 5°C par minute,
- la solution aqueuse de borate de sodium a alors été maintenue à la température de 60°C pendant 8 heures,
- 15 - puis la solution aqueuse de borate de sodium a été refroidie jusqu'à la température de 40°C à la vitesse de 5°C par minute,
- la solution de borate de sodium a alors été maintenue à la température de 40°C pendant 15 heures,
- 20 - enfin, la solution aqueuse de borate de sodium a été amenée à la température ambiante, soit 20°C environ, à la vitesse de 5°C par minute.

25 A la suite de ce traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium n'a pas présenté de cristallisation mais est restée sous forme de liquide visqueux. La solution ainsi obtenue était facilement manipulable et pouvait être extraite du réservoir de stockage de la solution aqueuse de borate de sodium sans aucune difficulté.

30 Ce procédé est particulièrement adapté au stockage de la solution

CH3COOCH2CH2COOCH3 CH3COOCH2CH2COOCH3 CH3COOCH2CH2COOCH3 CH3COOCH2CH2COOCH3

alimentée en hydrogène par décomposition du borohydru^{re} de sodium, le borohydru^{re} de sodium est stocké sous forme de solution liquide dans un réservoir. Cette solution liquide a une concentration massique en borohydru^{re} de sodium comprise entre 5 et 35 %, et de préférence de 15 % et 25 %. Cette 5 solution peut comporter en outre une teneur comprise entre 0 % et 10 % en masse de soude et de préférence entre 0,5 % et 4 %, ajoutée pour stabiliser la solution aqueuse de borohydru^{re} de sodium. Bien que cet ajout soit habituel, il n'est pas obligatoire. Lorsque le véhicule a besoin d'une 10 production d'énergie électrique, du borohydru^{re} de sodium en solution aqueuse est prélevé dans le réservoir de carburant et envoyé dans un réacteur catalytique où il est décomposé par la réaction avec l'eau, en hydrogène d'une part, et en borate de sodium d'autre part. Cette réaction est effectuée à une température comprise entre 100 à 180°C et de préférence supérieure à 110°C et mieux supérieure à 130°C, mais inférieure à 150°C et mieux inférieure à 140°C. Le produit de la réaction est alors envoyé dans un 15 séparateur de gaz liquide qui sépare d'une part l'hydrogène gazeux mélangé éventuellement avec de la vapeur d'eau, et d'autre part une solution aqueuse contenant principalement du borate de sodium, qui est à une température également entre 100 et 180°C, de préférence entre 110°C et 150°C, et mieux comprise entre 130°C et 140°C.

Conformément au procédé de la présente invention, cette solution aqueuse de borate de sodium contenant également un peu de soude, est amenée à la température de stockage par un traitement thermique consistant en une succession de réchauffages ou de refroidissements et de maintiens à 20 des températures de maintien comme cela vient d'être décrit. A la suite de ces traitements thermiques, la solution aqueuse de borate de sodium est envoyée dans un réservoir de stockage dans lequel elle reste liquide jusqu'à la vidange.

Comme on l'a déjà indiqué, le procédé peut être utilisé dans toute 25 installation destinée à produire de l'hydrogène par décomposition du borohydru^{re} de sodium, quelle que soit l'utilisation envisagée pour l'hydrogène ainsi produit.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour maintenir liquide à une température de stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon lequel pour faire passer ladite solution d'une température initiale à la température de stockage, on soumet ladite solution aqueuse de borate de sodium à un traitement thermique comprenant au moins un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de maintien comprise entre – 50°C et + 200°C, suivi d'un maintien à la température de maintien pendant un temps compris entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse compris entre 1 et 100°C.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique comprend au moins deux maintiens à des températures de maintien différentes.
15
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que avant réalisation du traitement thermique la solution aqueuse de borate de sodium est à une température initiale comprise entre 100 et 180°C, et après réalisation du traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium est à une température de stockage comprise entre – 50°C et 300°C.
20
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la température de stockage est comprise entre – 20°C et 50°C.
25
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse de borate de sodium contient de 5% à 65% en masse de borate de sodium.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la solution aqueuse de borate de sodium contient de 5% à 65% en masse de borate de sodium.

borohydure de sodium avec de l'eau et on sépare d'une part un mélange gazeux constitué principalement d'hydrogène, et d'autre part une solution aqueuse de borate de sodium, caractérisé en ce que on soumet la solution aqueuse de borate de sodium au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5

8. Utilisation du procédé selon la revendication 7 pour alimenter en hydrogène une pile à combustible.

10

9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que la pile à combustible est la pile à combustible d'un véhicule automobile.

15

10. Utilisation du procédé selon la revendication 7 pour générer de l'hydrogène utilisé en médecine, dans l'agroalimentaire, dans la fabrication de composants électroniques, dans la réalisation de traitements thermiques de produits métalliques.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

► N° Indigo 0 825 83 85 87
0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



Nº 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)	RFF 03P0474
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03 11329
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères)	

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé pour maintenir liquide à la température ambiante une solution aqueuse de borate de sodium.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

PEUGEOT CITROËN AUTOMOBILES SA

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom Prénoms	RANJARD Jean-François, Michel
Adresse	Rue	3, rue du Maréchal Joffre
	Code postal et ville	78000 VERSAILLES
Société d'appartenance (facultatif)		FRANCE
2	Nom Prénoms	GLIPA Xavier
Adresse	Rue	Résidence Le Clos Marie Louise
	Code postal et ville	39, rue Charles de Gaulle 91440 BURES-SUR-YVETTE
Société d'appartenance (facultatif)		FRANCE
3	Nom Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		